1853 Figuier

DE L'APPLICATION MÉTHODIQUE

DE LA CHALEUR

AUX COMPOSÉS ORGANIQUES DÉFINIS.

ECOLE DE PHARMACIE DE PARIS.

CONCOURS POUR L'AGRÉGATION.

THÈSE

SUR LA QUESTION SUIVANTE :

DE L'APPLICATION MÉTHODIQUE

DE LA CHALEUR

AUX COMPOSÉS ORGANIQUES DÉFINIS,

Présentée et soutenue à l'École de pharmacie, le 15 janvier 1853,

PAR LOUIS FIGUIER,

Docteur ès sciences, docteur en médecine, agrégé à l'Ecole de pharmacie de Montpellier, membre de la Société de pharmacie de Paris, de la Société philomatique de Paris, de l'Académie des sciences et lettres de Montpellier, etc.

PARIS.

IMPRIMERIE DE L. MARTINET,

RUE MIGNON, 2.

1853

JUGES DU CONCOURS.

MM.

BÉRARD, membre du Conseil de l'Université, *Président*.

BUSSY, directeur de l'École de pharmacie.

SOUBEIRAN,
GAULTIER DE CLAUBRY,
CAVENTOU, } professeurs à l'École de pharmacie.

BALARD, professeur à la Faculté des sciences.

BOUDET, agrégé à l'École de pharmacie.

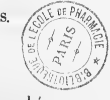
COMPÉTITEURS.

MM. O. REVEIL.
E. ROBIQUET.
L. FIGUIER.

DE L'APPLICATION MÉTHODIQUE

DE LA CHALEUR

AUX COMPOSÉS ORGANIQUES DÉFINIS.



Expliquer les faits connus, prévoir les phénomènes encore ignorés, tel est l'objet, tel est le double but de toute science physique. C'est ainsi que la chimie se propose tout à la fois de rendre compte des réactions qui prennent naissance au contact mutuel des corps simples ou composés, et d'indiquer *à priori* celles qui doivent se produire entre deux substances quelconques mises en présence. Ajoutons que le degré de perfection auquel une science est parvenue se mesure à la certitude et à la précision des moyens dont cette science dispose pour prévoir les phénomènes qui doivent apparaître en un cas déterminé. Si la chimie organique avait dès aujourd'hui atteint son point le plus avancé de perfection, rien ne serait donc plus facile que de traiter la question qui nous est soumise. On pourrait préciser d'avance quels sont les produits de la décomposition par le feu des substances organiques, fixer exactement le degré de température auquel cette transformation s'effectue, faire connaître les circonstances capables de retarder ou

d'accélérer le phénomène, et les influences particulières qui peuvent déterminer, suivant les cas, l'apparition de tel ou tel des produits de cette altération. La chimie organique fournit-elle, aujourd'hui, les moyens de prévoir avec certitude un tel ensemble de phénomènes? C'est ce qui ressortira des considérations et des faits qui seront passés en revue dans cette dissertation, et des conclusions auxquelles ces faits pourront conduire.

Qu'elle s'exerce sur les produits de la nature minérale ou sur les substances empruntées au monde organique, la chaleur peut provoquer dans les corps composés trois ordres différents de phénomènes :

1° Déterminer un changement d'état physique sans altération de la substance ;

2° Produire une modification isomérique ou polymorphique ;

3° Provoquer des altérations chimiques.

Les changements d'état qui résultent de l'application de la chaleur aux composés organiques fusibles ou volatils ne pourraient être examinés ici d'une manière particulière, parce qu'ils appartiennent exclusivement au domaine de la physique. Nous nous bornerons donc à étudier les altérations chimiques et les modifications moléculaires amenées par l'intervention de la chaleur dans les composés définis d'origine organique. Pour procéder avec méthode à l'élucidation de ce sujet, nous étudierons successivement, à ce double point de vue, l'action de la chaleur :

1° Sur les acides organiques;
2° Sur les bases organiques;
3° Sur les sels à base ou à acide organique;
4° Sur les composés organiques neutres.

I. — ACTION DE LA CHALEUR SUR LES ACIDES ORGANIQUES.

On a étudié avec soin les produits de la décomposition des acides organiques par l'action d'une température modérée et toujours insuffisante pour amener leur destruction complète. Le procédé pratique qui permet d'observer ce genre de phénomènes et de recueillir les produits formés, consiste à placer dans un bain d'huile ou d'alliage fusible une cornue de verre contenant l'acide organique. On élève la température graduellement et avec précaution; un thermomètre accuse à chaque instant la température du bain. Dès que le dégagement d'un fluide élastique trahit un commencement d'altération dans la matière soumise à l'expérience, on maintient la chaleur au même degré, jusqu'à ce que le phénomène qui s'est manifesté ait pris fin. On élève alors la température à un degré supérieur, en s'arrêtant dès qu'un nouveau produit semble se former. Et ainsi de suite jusqu'à ce que l'on ait atteint la température à laquelle toute matière organique se détruit d'une manière inévitable. C'est en s'environnant de ces précautions que l'on a pu obtenir, avec un certain nombre d'acides organiques, des produits nouveaux remarquables en ce qu'ils conservent la réaction acide du corps qui leur a donné naissance; on désigne ces produits sous le nom commun d'*acides pyrogénés*.

Le nombre des acides pyrogénés est fort peu étendu, si on le compare à l'immense quantité d'acides dont s'est enrichie la chimie organique. MM. Pelouze et Frémy donnent, dans leur cours de chimie, le tableau suivant des principaux acides pyrogénés et des formules qui représentent leur composition.

ACIDES PYROGÉNÉS DÉRIVÉS DE L'ACIDE CITRIQUE $C^{12}H^{5}O^{11},3HO$

Acide aconitique. . . . . $C^{12}H^{6}O^{12} = C^{12}H^{3}O^{9},3HO$.
Acide citraconique. . . . . . . $C^{10}H^{6}O^{8} = C^{10}H^{4}O^{6},2HO$.
Acide citraconique anhydre. . $C^{10}H^{4}O^{6}$.
Acide itaconique. . . . . $C^{10}H^{6}O^{8} = C^{10}H^{4}O^{6},2HO$.

ACIDES PYROGÉNÉS DÉRIVÉS DE L'ACIDE GALLIQUE $C^{7}H^{3}O^{5} = C^{7}H^{2}O^{4},HO$.

Acide pyrogallique. . . . . . . $C^{6}H^{3}O^{3}$.
Acide métagallique. . . . . . . $C^{12}H^{4}O^{4} = C^{12}H^{3}O^{3},HO$.
Acide ellagique. . . . . $C^{14}H^{2}O^{7},HO$.

ACIDES PYROGÉNÉS DÉRIVÉS DE L'ACIDE LACTIQUE $C^{6}H^{6}O^{6} = C^{6}H^{5}O^{5},HO$.

Acide lactique anhydre. $C^{6}H^{5}O^{5}$.
Lactide. . . . . $C^{6}H^{4}O^{4}$.

ACIDES PYROGÉNÉS DÉRIVÉS DE L'ACIDE MALIQUE $C^{8}H^{6}O^{10} = C^{8}H^{4}O^{8},2HO$.

Acide maléique. . . . . $C^{8}H^{4}O^{8} = C^{8}H^{2}O^{6},2HO$.
Acide paramaléiq. (ac. fumariq.) $C^{4}H^{2}O^{4} = C^{4}HO^{3},HO$.

ACIDES PYROGÉNÉS DÉRIVÉS DE L'ACIDE MÉCONIQUE $C^{14}HO^{11},3HO$.

Acide coménique. . . . . $C^{12}H^{2}O^{8},2HO$.
Acide paracoménique . . . . . $C^{12}H^{2}O^{8},2HO$.
Acide pyroméconique . . . . . $C^{10}H^{3}O^{5},HO$.

ACIDES PYROGÉNÉS DÉRIVÉS DE L'ACIDE TARTRIQUE ET DE L'ACIDE PARATARTRIQUE (1).

1° *Acide tartrique.* $C^{8}H^{4}O^{10},2HO$.

Acide tartralique. . . . . $C^{8}H^{4}O^{10},1\ 1/2\ HO$.
Acide tartrélique. . . . . $C^{8}H^{4}O^{10},HO$.

(1) Nous rappelons ici que l'existence de ces modifications de l'acide tartrique n'est point admise par tous les chimistes.

Acide tartrique anhydre. . . . $C^8H^4O^{10}$.
Acide pyrotartrique . . . . . . $C^{10}H^6O^6,2HO$.
Acide pyruvique. . . . . $C^6H^3O^5,HO$.

2° *Acide paratartrique.* $C^8H^4O^{10},2HO$.

Acide paratartralique. . . . . . $C^8H^4O^{10},1\ 1/2\ HO$.
Acide paratartrélique. . . . . . $C^8H^4O^{10},HO$.
Acide paratartrique anhydre. . $C^8H^4O^{10}$.

ACIDE PYROGÉNÉ DÉRIVÉ DE L'ACIDE PHTALIQUE $C^{16}H^6O^8 = C^{16}H^4O^6,2HO$.

Acide phtalique anhydre. . . . $C^{16}H^4O^6$.

ACIDE PYROGÉNÉ DÉRIVÉ DE L'ACIDE TÉRÉBIQUE $C^{14}H^{10}O^8 = C^{14}H^9O^7,HO$.

Acide pyrotérébique. . . . . . $C^{12}H^{10}O^3 = C^{12}H^9O^3,HO$.

ACIDE PYROGÉNÉ DÉRIVÉ DE L'ACIDE MUCIQUE $C^{12}H^8O^6,2HO$.

Acide pyromucique . . . . . . $C^{10}H^3O^5,HO$.

Les acides citrique, gallique, lactique, malique, méconique, tartrique, paratartrique, phtalique, térébique et mucique, sont à peu près les seuls qui aient donné lieu jusqu'ici à la production d'acides pyrogénés: le reste des acides organiques ne fournit aucune substance de ce genre. Soumis à l'action de la chaleur, ces composés se détruisent en donnant naissance à divers produits dont la nature et l'ordre successif d'apparition s'expliquent assez aisément par des considérations empruntées aux faits généraux de la chimie. Ce genre de considérations ne concerne pas d'ailleurs d'une manière exclusive les acides organiques; il s'applique indifféremment à toutes les matières organiques fixes exposées à l'action d'une très haute température, et c'est pour ce motif que nous les consignons au début de ce travail.

L'eau, l'acide carbonique, l'acide acétique et divers carbures d'hydrogène dont la composition varie selon la nature du composé soumis à la distillation, enfin

certaines substances peu oxygénées ou non oxigénées, et que l'on connaît sous le nom de *matières empyreumatiques,* tels sont les produits généraux que l'on recueille quand on soumet à l'action de la chaleur les acides organiques fixes non azotés; dans la cornue on trouve un résidu de charbon. Dans les mêmes circonstances, les corps azotés fournissent les mêmes matières, auxquelles vient s'ajouter l'ammoniaque. Les substances organiques sulfurées donnent, dans le même cas, de l'acide sulfhydrique.

La formation de ces divers produits et l'ordre successif dans lequel on les voit apparaître peuvent s'expliquer, selon nous, de la manière suivante. Lorsque l'élévation de température a troublé l'équilibre naturel des éléments d'un composé chimique, ces éléments, placés dans des circonstances nouvelles, tendent à se grouper entre eux suivant un autre système, suivant le système qui convient à la température à laquelle le corps se trouve porté. L'eau, l'acide carbonique et l'oxyde de carbone sont des produits qui peuvent résulter de la réaction de l'oxygène contenu dans la matière organique sur les autres éléments de la substance. Comme ces composés sont volatils ou gazeux, et que la température est suffisamment élevée pour permettre leur gazéification, par une application nouvelle de la grande loi connue en chimie sous le nom de *loi de Berthollet*, ces corps se produisent et se dégagent, laissant dans la cornue les produits plus fixes. L'acide acétique, corps moins volatil que les précédents, apparaît ensuite. A ce corps succèdent les substances huileuses, plus ou moins analogues aux corps gras, et les huiles essentielles, corps moins oxygénés que l'acide acétique. Enfin, l'oxygène

de la matière étant épuisé par suite de cette sorte de combustion intime opérée avec les éléments de la matière même, on voit paraître alors les divers carbures d'hydrogène. Ces derniers composés ne pouvaient se former tant qu'il existait de l'oxygène dans la matière, puisque, en présence de l'oxygène, ils sont transformés en acide carbonique et en eau. Dans la cornue reste le charbon mêlé aux produits qui sont fixes à la température à laquelle on a soumis la substance.

Nous n'avons pas besoin de faire remarquer que, bien que la formation des divers composés que nous venons d'énumérer soit successive, on les voit cependant se dégager simultanément pendant toute la durée de la distillation. Ce fait s'explique par la mauvaise conductibilité des matières organiques. Les parties de la substance qui se trouvent en contact avec les parois échauffées de la cornue achèvent de se décomposer, tandis que les parties placées au centre commencent seulement à recevoir l'impression de la chaleur. Les divers produits qui résultent de la décomposition de ces deux parties de la matière organique doivent donc apparaître à la fois. Mais la théorie rectifie sans peine cette particularité du phénomène et lui restitue sa signification réelle.

Changements isomériques ou polymorphiques. — Parmi les transformations isomériques que la chaleur peut provoquer en agissant sur les composés organiques définis, il en est peu d'aussi dignes d'intérêt que celles que présentent les acides cyanique, maléique et tartrique.

On sait, depuis la belle expérience de MM. Liebig et Woehler, que l'acide cyanique se transforme, par une variation de température contenue dans des limites

fort étroites, en un acide nouveau, l'acide *paracyanurique*, qui offre la même constitution que l'acide cyanique. Lorsqu'on reçoit l'acide cyanique au moment de sa préparation, dans un tube refroidi jusqu'à — 18 ou — 20°, on recueille ce composé sous la forme liquide qui lui est propre. Mais par son simple retour à la température ambiante, ce liquide se trouble, devient laiteux et finit par se solidifier en passant à l'état isomérique nouveau qui constitue l'acide paracyanurique.

Chauffé à 140°, l'acide maléique, sans changer aucunement de composition, prend un nouvel arrangement moléculaire, et se transforme, selon M. Pelouze, en un autre composé, l'acide *paramaléique*, différent du premier par ses propriétés, bien qu'identique avec lui sous le rapport du nombre et de la disposition des éléments.

Quand on chauffe rapidement l'acide tartrique dans un bain d'huile porté à la température de 170°, ce composé subit, d'après M. Pelouze, une modification moléculaire et, sans donner naissance à aucun produit, se transforme en un composé nouveau, l'acide *métatartrique*, isomérique à l'acide tartrique.

Un phénomène du même ordre s'observe quand on maintient longtemps à la température de 170° l'acide tartrique fondu. Ce composé subit alors une seconde modification moléculaire et fournit un acide nouveau, l'acide *isotartrique*, qui présente la même composition que l'acide tartrique, mais qui paraît en différer en ce qu'il ne sature qu'un seul équivalent de base.

On pourrait citer plusieurs autres cas de modifications isomériques produites par la seule influence de la chaleur sur les acides organiques ; mais les faits précédents, qui constituent les plus remarquables et les

plus connus, suffisent à l'objet que nous avons en vue, c'est-à-dire à préparer les conclusions qui doivent résulter de ce travail.

II. — ACTION DE LA CHALEUR SUR LES BASES ORGANIQUES.

Altérations chimiques. — L'étude chimique des alcaloïdes est trop peu avancée pour que l'on possède encore des notions positives sur les altérations que ces composés éprouvent par l'action de la chaleur; aussi les faits observés jusqu'à ce moment ne pourraient-ils permettre de poser aucune règle susceptible d'un certain degré de généralisation. Tout ce que l'on peut établir, c'est que les bases organiques, soumises à l'action de la chaleur, dégagent, avec les produits ordinaires de la décomposition des matières organiques, de l'ammoniaque à l'état de carbonate. On a fait, dans ces derniers temps, des observations très dignes d'intérêt relativement à la production d'alcaloïdes artificiels sous l'influence simultanée de la chaleur et des alcalis fixes; mais comme la présence de l'alcali paraît indispensable pour l'accomplissement de la réaction, ce genre de phénomène sort évidemment du cadre de notre thèse.

Changements isomériques. — Exposée à l'action du calorique, l'urée entre en fusion à 120°. Ce terme dépassé, elle se transforme en ammoniaque, qui se dégage à l'état de gaz, et en acide cyanurique, qui reste dans la cornue. Si l'on continue à chauffer cet acide cyanurique, il se change en acide cyanique, qui passe à la distillation. On a donc, ainsi, dédoublé l'urée en les deux éléments d'un corps isomérique, le cyanate d'am-

moniaque. La formule de l'urée $C^2H^4Az^2O^2$ représente, en effet, les éléments du cyanate d'ammoniaque comme le montre l'équivalence suivante :

$$C^2H^4Az^2O^2 = C^2Az,O.AzH^4,O.$$

Nous verrons bientôt, en examinant l'action de la chaleur sur les sels organiques, que la transformation du cyanate d'ammonique en son isomère l'urée, est encore plus facile que la précédente, et confirme ainsi l'existence de cette curieuse modification moléculaire qui fait passer à volonté, et par la simple action de la chaleur, cette substance de l'un à l'autre de ces deux états.

III. — ACTION DE LA CHALEUR SUR LES SELS ORGANIQUES.

Nous comprenons sous la dénomination de sels organiques les sels qui contiennent une base ou un acide organique. Mais le peu de notions que l'on possède encore sur les changements que les bases organiques subissent par l'action de la chaleur nous oblige à passer sous silence les modifications qu'exerce la chaleur sur les sels dont la base est organique et l'acide minéral. Nous nous bornerons donc à considérer les sels qui résultent de la combinaison d'un acide organique avec une base soit minérale, soit organique.

Altérations chimiques. — Au milieu des transformations si variables que la chaleur provoque dans les sels organiques, on a observé une série de phénomènes qui sont communs à un assez grand nombre

de corps pour qu'on puisse les présenter comme se rattachant à une loi générale. Nous voulons parler de la production des composés connus sous le nom commun d'*acétones*, et de ceux que l'on désigne sous le nom d'*amides*.

Quand on soumet à la distillation sèche de l'acétate de chaux, ou mieux un mélange de deux parties d'acétate de plomb et d'une partie de chaux vive, on constate un dégagement d'acide carbonique, et l'on obtient un liquide volatil que l'on a désigné longtemps sous le nom d'*esprit pyro-acétique*, et que l'on connaît plus généralement aujourd'hui sous le nom d'*acétone*. La décomposition d'une matière organique par la chaleur n'étant autre chose, d'après les considérations exposées plus haut, qu'une sorte de combustion intime de la matière opérée au moyen de l'oxygène de cette matière elle-même, la présence d'une base fixe, comme la baryte ou la chaux, au milieu de l'acide soumis à la distillation, favorise l'accomplissement de cette combustion, parce que la base minérale provoque la formation de l'acide carbonique et retient cet acide à mesure qu'il est formé. La réaction peut, de cette manière, s'exécuter avec plus de netteté et porter à la fois sur toute la masse de la substance.

La réaction qui donne naissance à l'acétone, quand on l'obtient aux dépens de l'acide acétique et de la chaux, se représente par l'équivalence suivante :

$$2(C^4H^3O^3,CaO) = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^6H^6O^2}_{\text{Acétone}}.$$

Observée d'abord avec les acétates de baryte et de chaux, cette réaction intéressante s'est reproduite

d'une manière toute semblable avec plusieurs autres sels organiques, tels que les valérates, butyrates, margarates, stéarates, lactates, subérates, etc. On a donc désigné sous le nom d'*acétones* les produits divers, volatils et oxygénés, qui proviennent de la décomposition par la chaleur des sels de baryte et de chaux. Spécifique au début, ce nom, comme il est tant de fois arrivé en chimie, est ainsi devenu générique.

La liste suivante contient les principales acétones connues aujourd'hui.

Acétone	$C^6H^6O^2$
Benzone.	$C^{26}H^{10}O^2$
Butyrone.	$C^{14}H^{14}O^2$
Campholone.	$C^{38}H^{34}O^2$
Dammarone.	$C^{76}H^{60}O^2$
Euxanthone.	$C^{40}H^{12}O^{12}$
Chloreuxanthone.	$C^{40}H^9Cl^3O^{12}$
Bromeuxanthone.	$C^{40}H^9Br^3O^{12}$
Lactone.	$C^{10}H^8O^4$
Margarone.	$C^{66}H^{66}O^2$
Métacétone.	$C^{10}H^{10}O^2$
Subérone.	$C^{16}H^{14}O^2$
Valérone.	$C^{18}H^{18}O^2$

M. Chancel a essayé d'expliquer la constitution générale des acétones. Ce chimiste propose de considérer les acétones comme la combinaison d'un hydrogène carboné avec l'aldéhyde de l'acide qui lui a donné naissance. Ainsi l'acétone provenant de l'acide acétique pourrait théoriquement se dédoubler en aldéhyde acétique et en carbure d'hydrogène. On a, en effet :

$$\underbrace{C^6H^6O^2}_{\text{Acétone.}} = \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde acétique.}} + C^2H^2.$$

La butyrone serait une combinaison de l'hydrogène carboné C^6H^6 avec l'aldéhyde de l'acide butyrique :

$$\underbrace{C^{14}H^{14}O^2}_{\text{Butyrone.}} = \underbrace{C^8H^8O^2}_{\text{Aldéhyde butyrique.}} + C^6H^6.$$

Cette constitution paraît s'accorder suffisamment, au point de vue théorique, avec les formules qui représentent la composition de ces produits. Mais pour admettre d'une manière positive l'existence d'une aldéhyde, et surtout d'un carbure d'hydrogène, dans les acétones, il faudrait invoquer des faits plus nombreux que ceux que l'on a mis en avant pour appuyer cette assertion.

Les sels organiques, à base alcaline fixe, soumis à la distillation sèche, donnent, au lieu d'acétone, un hydrogène carboné particulier. C'est ainsi que l'acétate de potasse, mélangé d'un excès de potasse libre, se transforme en acide carbonique et en gaz des marais ou proto-carbure d'hydrogène, C^2H^4. La réaction s'effectue conformément à cette équivalence :

$$C^4H^4O^4 + 2(KO) = 2(CO^2,KO) + C^2H^4.$$

Cependant les sels organiques terreux peuvent également donner naissance à un hydrogène carboné ; il arrive même quelquefois que l'acétone et le carbure d'hydrogène prennent tous les deux naissance. Tel est le cas du benzoate de chaux qui, à deux époques différentes de sa distillation, fournit de la *benzone* $C^{26}H^6O^2$, et un carbure d'hydrogène, la *benzine*, dont la composition est représentée par la formule $C^{12}H^6$. L'équivalence suivante explique la formation de la benzine.

$$\underbrace{C^{14}H^5O^3,HO}_{\text{Ac. benzoïque.}} + 2(CaO) = 2(CaO,CO) + \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}}$$

L'acide cinnamique et l'acide cuminique donnent, dans les mêmes circonstances, des carbures d'hydrogène d'après les équivalences suivantes:

$$\underbrace{C^{18}H^7O^3,HO}_{\text{Ac. cinnamique.}} = \underbrace{C^{16}H^8}_{\text{Cinnamène.}} + 2(CO^2).$$

$$\underbrace{C^{20}H^{11}O^3,HO}_{\text{Ac. cuminique.}} = \underbrace{C^{18}H^{12}}_{\text{Cumène.}} + 2(CO^2).$$

L'étude de l'action de la chaleur sur les sels organiques à base d'ammoniaque est devenue l'origine d'une découverte de la plus haute importance et qui a exercé une influence considérable sur les théories de la chimie organique. En 1830, M. Dumas, soumettant à l'action du calorique l'oxalate neutre d'ammoniaque, reconnut que, sous l'influence de la chaleur, ce sel, perdant deux équivalents d'eau, se transforme en une substance volatile, insoluble dans l'eau, qu'il nomma *oxamide*, et qui ne différait de l'oxalate d'ammoniaque que par deux équivalents d'eau Cette matière nouvelle présentait ce caractère remarquable de régénérer l'oxalate d'ammoniaque en reprenant de l'eau sous l'influence d'un nombre très varié d'agents chimiques (1). Généralisant le fait, M. Dumas annonça que beaucoup de sels organiques à base d'ammoniaque pourraient donner naissance, par l'action de

(1) L'action de la chaleur sur les sels ammoniacaux n'est pas le seul moyen qui permette d'obtenir les amides neutres. On les prépare en-

la chaleur, à des composés du même ordre; il proposa donc de désigner sous le nom commun d'*amides* ce groupe nouveau de corps. L'expérience ne tarda pas à confirmer la justesse de cette vue remarquable; le nombre des amides découverts jusqu'à ce moment est considérable, et il tend à s'accroître tous les jours.

Le tableau suivant présente, d'après MM. Pelouze et Frémy, la composition des amides connus jusqu'à ce moment :

Acétamide.	$C^4H^5AzO^2$
Acétamide trichlorée (chloracétamide).	$C^4Cl^3H^2AzO^2$
Chlorocarbétamide.	$C^{10}H^6Cl^7Az^3O^3$
Adipamide.	$C^6H^6AzO^2$
Anisamide.	$C^{16}H^9AzO^4$
Benzamide.	$C^{14}H^7AzO^2$
Benzamide nitrée.	$C^{14}H^5(AzO^4)AzO^2$
Benzilamide.	$C^{28}H^{13}AzO^4$
Butyramide.	$C^8H^9AzO^2$
Chlorosuccilamide.	C^4Cl^2O,H^2Az
Cinnamamide.	$C^{18}H^9AzO^2$
Cuminamide.	$C^{20}H^{13}AzO^2$
Fumaramide.	$C^4H^3AzO^2$
Isamide.	$C^{32}H^{14}Az^4O^6$
Isamide chlorée.	$C^{32}H^{12}Cl^2Az^4O^6$
Isamide bichlorée.	$C^{32}H^{10}Cl^4Az^4O^6$
Lactamide	$C^6H^7AzO^5$
Malamide (asparagine).	$C^4H^4AzO^3$
Margaramide.	$C^{34}H^{35}AzO^2$
Métacétamide.	$C^6H^7AzO^2$
Mucamide.	$C^{12}H^{12}Az^2O^{12}$

core en faisant réagir l'ammoniaque liquide sur les éthers composés des acides organiques. On obtient alors de l'alcool et un amide.

$$\underbrace{C^4H^5O,C^2O^3}_{\text{Ether oxalique.}} + AzH^3 = \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{C^2O^2AzH^2.}_{\text{Oxamide.}}$$

Ce moyen est même préférable à la simple distillation du sel ammoniacal.

Oxamide.	$C^2H^2AzO^2$
Pimélamide.	$C^7H^7AzO^2$
Pyromucamide.	$C^{10}H^5AzO^4$
Pyromucamide biamidée.	$C^{10}H^6Az^2O^2$
Pyrotartramide.	$C^{10}H^{10}Az^2O^4$
Salicylamide.	$C^{14}H^7AzO^4$
Salicylamide chlorée.	$C^{14}H^6ClAzO^4$
Salicylamide brômée.	$C^{14}H^6BrAzO^4$
Salicylamide nitrée (anilamide). . . .	$C^{14}H^6(AzO^4)AzO^4$
Salicylamide nitrobichlorée (chloranilamide).	$C^{14}H^4Cl^2(AzO^4)AzO^4$
Sulfamide.	SO^2,AzH^2
Valéramide.	$C^{10}H^{11}AzO^2$
Benzamide sulfurée.	$C^{14}H^7AzS^2$.

Les amides dont la composition se trouve indiquée sur ce tableau présentent toutes une réaction neutre. Il existe cependant des amides à réaction acide. Le premier composé de ce genre, le chef de cette série, a été découvert par M. Balard.

En soumettant le bioxalate d'ammoniaque à l'action de la chaleur, M. Balard constata que ce composé perdait uniquement de l'eau comme l'oxalate neutre, et se transformait en un amide particulier à réaction acide, et qu'il désigna sous le nom d'*acide oxamique*. L'équivalence suivante représente la formation de l'acide oxamique :

$$2(C^2O^3)AzH^4,O - (HO) = C^4O^5AzH^2,HO.$$

Ce composé $C^4O^5AzH^2,HO$, par la seule influence de l'eau bouillante, régénère le bioxalate d'ammoniaque (1).

(1) Les amides acides peuvent encore s'obtenir par l'action du gaz ammoniac sur les acides anhydres. M. Balard, et après lui M. Laurent, ont montré que le groupe de composés connu sous le nom général d'*améthanes*, et dont l'*uréthane* représente le corps le plus connu, ne sont autre chose que les éthers des acides amidés.

La liste suivante renferme les amides acides isolés jusqu'à ce jour :

Acide carbomidique..	$C^2H^2AzO^3,HO$
Acide camphoramique.	$C^{20}H^{16}AzO^5,HO$
Acide chrysammamique.	$C^{28}H^8Az^6O^{22}$
Acide isamique.	$C^{32}H^{12}Az^3O^7,HO$
Acide isamique chloré..	$C^{32}H^{10}Cl^2Az^3O^7,HO$
Acide isamique bichloré	$C^{32}H^8Cl^4Az^3O^7,HO$
Acide isamique bromé	$C^{32}H^{10}Br^2Az^3O^7,HO$
Acide isamique bibromé	$C^{32}H^8Br^4Az^3,O^7,HO$
Acide lactamique.	$C^{12}H^{12}AzO^9,HO$
Acide oxamique.	$C^4O^5AzH^2,HO$
Acide phtalamique.	$C^{16}H^6AzO^5,HO$
Acide tartramique..	$C^8H^6AzO^9,HO$
Acide succinamique	$C^8H^6AzO^5,HO$
Acide sulfamidique.	S^2O^5,AzH^2,HO

Ajoutons que si l'on soumet les acides amidés à la distillation sèche, on les prive d'une partie de l'eau qu'ils contiennent et on les transforme en des corps nouveaux que l'on désigne sous le nom d'*imides*.

Les imides isolés jusqu'à ce moment sont les suivants :

Camphimide.	$C^{20}H^{15}AzO^4$
Mellimide	C^8HAzO^4
Phtalimide	$C^{16}H^5O^4Az.$
Bisuccinamide	$C^8H^7Az^2O^6$

Changements isomériques. — Les changements isomeriques que peuvent subir les sels organiques par l'action de la chaleur ne méritent que faiblement d'attirer notre attention. En effet, ces modifications portent surtout sur l'acide faisant partie du sel, et nous avons insisté suffisamment sur ce genre de varia-

tion moléculaire quand il se rapporte aux acides organiques. Rappelons seulement (car le fait a été annoncé plus haut) que le cyanate d'ammoniaque, exposé à la faible élévation de température que nécessite l'évaporation de sa dissolution aqueuse, se transforme en urée. Ce fait est le plus important à connaître du petit nombre de ceux que nous pourrions invoquer ici.

IV. — ACTION DE LA CHALEUR SUR LES COMPOSÉS ORGANIQUES NEUTRES.

Le groupe qui constitue les corps organiques neutres embrasse une série de substances d'un ordre complexe et dont les réactions, sous l'influence des divers agents chimiques, sont souvent difficiles à saisir, en raison de cette complexité de composition. On ne sera donc pas surpris de ne rencontrer ici qu'un petit nombre de faits suffisamment tranchés pour être signalés d'une manière particulière. Nous réunirons dans la même description les altérations chimiques et les modifications moléculaires que nous avions cru précédemment devoir étudier à part.

Tout le monde connaît la curieuse modification dimorphique que le sucre de canne subit par l'action de la chaleur. Si l'on chauffe ce corps à environ 160°, il entre en fusion, et, sans dégager aucun produit, il éprouve dans ses propriétés physiques une altération remarquable. Revenu à l'état solide par le refroidissement, il est transparent et vitreux; sa saveur, sa solubilité dans l'eau ne sont plus les mêmes.

Au bout de quelque temps cette modification moléculaire disparaît, et le retour de ce composé à son état physique primitif s'annonce par une cristallisation intérieure qui, gagnant peu à peu toute la masse, le rend opaque et friable. Ce cas intéressant de dimorphisme est l'analogue de celui que présentent l'acide arsénieux parmi les composés de la chimie minérale, et le soufre parmi les corps simples.

Le sucre de canne, qui offre un cas intéressant de modification dimorphique par l'action de la chaleur, fournit encore un exemple curieux des altérations chimiques que peuvent subir les matières organiques neutres par la simple intervention d'une chaleur ménagée. Chauffé à 220°, il perd deux équivalents d'eau et se transforme en une matière noire, très soluble dans l'eau, non fermentescible, et à laquelle M. Péligot, qui a fait le premier cette observation, a conservé le nom de *caramel* ou d'*acide caramélique*, pour rappeler sa ressemblance, mais nullement son identité, avec un produit bien connu et l'altération du sucre dans des circonstances analogues. Le sucre de canne, dont la composition se représente par la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$, perd, dans cette circonstance, deuxéquivalents d'eau ; la composition du caramel est donc $C^{12}H^{9}O^{9}$.

Soumis au même traitement, le glucose laisse un produit identique avec celui que fournit le sucre de canne. Seulement, comme le glucose renferme plus d'eau que le sucre de canne, ou si l'on veut, plus d'hydrogène et d'oxygène dans les rapports de la composition de l'eau, on constate un dégagement plus abondant de vapeurs aqueuses.

Ce caramel lui-même, soumis à l'action d'une cha-

leur supérieure à 220°, perd encore de l'eau, et laisse un résidu noir insoluble dans l'eau.

Le sucre, qui s'altère si aisément par l'action de la chaleur sèche, se modifie également par l'effet de la chaleur en présence de l'eau. Quand on chauffe à l'abri de l'air une dissolution aqueuse de sucre de canne, ce composé, selon M. Soubeiran, éprouve une altération marquée. Son pouvoir rotatoire sur la lumière polarisée passe de droite à gauche, il devient incristallisable, et la liqueur prend une coloration brune. Il représente alors le sucre qui a été maintenu à sec pendant quelque temps, à la température de 180°. On sait que la présence d'un peu d'acide libre provoque l'hydratation du sucre de canne en dissolution dans l'eau, et amène sa transformation en *sucre de fruits*, $C^{12}H^{12}O^{12}$. Ce phénomène s'accomplit dans un nombre très varié de circonstances qu'il nous suffit de rappeler.

L'amidon, soumis à l'action de la chaleur sèche, présente des phénomènes analogues aux précédents. Quand on expose à une chaleur de 200° de la fécule bien desséchée, elle prend une couleur ambrée sans rien perdre de son poids. La chaleur lui a fait subir une transformation profonde, puisqu'elle a fait d'une matière insoluble dans l'eau froide, la *fécule*, une matière éminemment soluble dans ce liquide, la *dextrine* En présence de l'eau, cette transformation s'effectue à une température moins élevée : si l'on place dans un tube de cuivre bien clos de la fécule humide, et qu'on expose ce tube à une température de 170°, on provoque rapidement la transformation de l'amidon en dextrine.

Les *corps gras*, soumis à l'action de la chaleur, pré-

sentent des phénomènes dignes d'être notés. La simple intervention du calorique a pour résultat de dédoubler les corps gras naturels en les éléments complexes qui les constituent, c'est-à-dire en acide stéarique et glycérine, acide oléique et glycérine, si l'on agit, par exemple, sur un mélange de stéarine et d'oléine. Le calorique produit donc à lui seul le dédoublement important que les alcalis opèrent d'une manière si tranchée. Si l'on chauffe les graisses jusqu'à une température de 300° dans un appareil que l'on fait traverser par un courant de vapeur d'eau, sous une pression plus faible que celle de l'atmosphère, la glycérine se détruit et se change en plusieurs produits solubles qui entrent en dissolution dans l'eau, tandis que les acides gras devenus libres, quoique non volatils, distillent sans altération à l'aide du courant incessant de vapeur qui traverse l'appareil. La chaleur seule peut donc produire le phénomène de la saponification.

Cependant, quand on soumet les corps gras à l'action du calorique, sans avoir recours à l'artifice précédent, on n'obtient point des effets aussi tranchés. Les corps gras entrent en ébullition vers 300°; mais ils se comportent alors autrement que la plupart des autres liquides organiques, et subissent plutôt une décomposition chimique que le simple phénomène d'une transformation en vapeurs. Ils dégagent de l'acide carbonique, des gaz inflammables et un corps volatil très irritant, connu sous le nom d'*acroléine*, et qui provient exclusivement de l'altération de la glycérine. Parmi les produits distillés, on retrouve des acides gras dont la nature varie avec celle du corps gras distillé. C'est ainsi que les matières grasses qui renferment de l'oléine

4

donnent à la distillation de l'acide sébacique et un produit acide, liquide, analogue, mais non identique, à l'acide oléique. Les corps gras qui contiennent de la stéarine et de la margarine fournissent à la distillation de l'acide margarique. Comme on sait aujourd'hui que l'acide stéarique se transforme, par le seul effet de la chaleur, en acide margarique, on voit qu'en définitive, le corps gras a subi, dans ce dernier cas, une véritable saponification analogue à celle qui résulte de l'action des alcalis.

Nous terminerons cette revue rapide des faits qui se rapportent à l'influence de la chaleur sur les composés neutres organiques, en mentionnant la modification remarquable que cet agent fait subir aux matières azotées connues sous le nom de *matières albuminoïdes*. Exposées à l'action d'une température de 70 à 100°, l'albumine et la fibrine éprouvent dans leurs propriétés physiques une altération bien connue, mais dont la cause et la nature sont environnées encore d'une grande obscurité. Cette difficulté augmente quand on se rappelle que, d'après une observation faite par M. Gmelin et répétée par M. Woehler, l'albumine coagulée redevient liquide quand on la place dans un tube de verre épais et qu'on expose ce tube à une température de 150°.

Les phénomènes qui se passent dans la coagulation de l'albumine et dans la modification que la fibrine subit par le fait de la coction, doivent-ils être rapportés à un effet de dimorphisme ou d'isomérie? Il est difficile de se prononcer sur cette question délicate, et qui n'a pas attiré toute l'attention qu'elle méritait. Aucune expérience exacte, aucune analyse rigoureuse ne permet de décider si le blanc d'œuf durci par la

chaleur diffère par sa composition de l'albumine soluble; si la fibrine, rendue par la cuisson friable et cassante, diffère par un état isomérique, ou par une modification dimorphique, de la fibrine qui n'a point subi l'influence de la chaleur.

Nous nous sommes astreint, dans la première partie de ce travail, à présenter les faits en les dégageant de toute interprétation théorique. Nous exposerons dans cette seconde partie les explications proposées par les chimistes pour rendre compte de ces divers phénomènes.

Faisons cependant remarquer tout de suite que les théories qui existent dans la science, concernant la décomposition des substances organiques par la chaleur, ne se rapportent qu'à un seul des quatre groupes généraux de faits que nous avons énumérés. Les transformations produites par la chaleur dans les acides organiques, telle est la seule catégorie de faits dont les chimistes aient jusqu'à ce moment proposé l'explication. Il est bien entendu qu'au point de vue de l'interprétation théorique, il ne peut être question ici que des altérations chimiques produites dans les composés organiques par l'action de la chaleur. Les modifications moléculaires qui constituent le polymorphisme ou l'isomérie des corps portent avec elles leur explication, ou du moins, dans l'état actuel de la science, et avec les notions généralement admises touchant le polymorphisme ou l'isomérie, on ne peut aller plus loin que le simple énoncé du fait; et quand on a dit

que deux corps sont isomères ou qu'une substance présente un cas de polymorphisme, quand on a signalé à quelles conditions et dans quels termes existe cette isomérie, on a dit par cela même tout ce que la science permet d'avancer aujourd'hui à l'égard de ces corps.

M. Pelouze est le chimiste qui a mis en avant et appuyé de preuves satisfaisantes la théorie générale connue sous le nom de *théorie des acides pyrogénés ;* on la trouve formulée dans les termes suivants, dans le *Cours de chimie* de MM. Pelouze et Frémy :

« *Lorsqu'on distille un acide organique au bain d'huile, il se forme un acide pyrogéné qui diffère de l'acide primitif par de l'eau et de l'acide carbonique, ou par l'un ou l'autre de ces éléments ; on constate, pendant cette distillation, un dégagement de vapeur d'eau et d'acide carbonique purs.*

» Les formules suivantes représentent la production de quelques acides pyrogénés, d'après la loi précédente :

$$\underbrace{C^7H^3O^5}_{\text{Acide gallique.}} = CO^2 + \underbrace{C^6H^3O^3}_{\text{Acide pyro-gallique.}}$$

$$\underbrace{C^8H^6O^{10}}_{\text{Acide malique.}} = 2HO + \underbrace{C^8H^4O^8}_{\text{Acide maléique.}}$$

$$\underbrace{C^{14}H^4O^{14}}_{\text{Acide méconique.}} = 2CO^2 + \underbrace{C^{12}H^4O^{10}}_{\text{Acide méta-méconique.}}$$

» Ces distillations présentent une telle netteté, qu'il est quelquefois possible d'opérer la distillation d'un acide organique sans laisser dans la cornue de traces de charbon. L'acide organique, dans ce cas, se trans-

forme entièrement en acide pyrogéné, en eau et en acide carbonique. »

La loi intéressante posée en ces termes par M. Pelouze se trouve confirmée dans un nombre suffisant de cas pour qu'il soit difficile d'en contester l'exactitude. Il faut seulement remarquer qu'elle est loin de pouvoir s'appliquer à tous les acides que nous connaissons, et que les acides dont nous avons donné la liste dans les premières pages de ce travail sont les seuls qui, jusqu'à ce moment, aient paru obéir à cette règle. Il est encore bon de constater que la loi de M. Pelouze n'explique pas la formation de certains produits secondaires qui prennent quelquefois naissance en dehors de l'acide pyrogéné et de l'acide carbonique ou de l'eau. C'est ainsi que, pendant la distillation de l'acide gallique, M. Braconnot a mis en évidence la production d'une matière particulière fixe, qu'il nomme *matière tannante*. M. Robiquet a encore signalé, dans la même circonstance, la formation d'un produit noir soluble dans l'eau. La théorie de M. Pelouze ne tient point compte de ces composés, qu'elle devrait évidemment prendre en considération pour atteindre à la portée générale à laquelle elle prétend. Cependant la théorie des acides pyrogénés constitue, en définitive, un effort intéressant pour soumettre à la théorie des faits dont la variété et la complexité rendaient difficile l'établissement d'une règle commune. En s'expliquant au sujet de cette loi, M. Dumas est arrivé à la conclusion suivante : « Cette règle paraît vraie, mais il ne faudrait pas en conclure qu'à la distillation les acides décomposables au feu ne donnent autre chose que de l'eau, de l'acide carbonique et des acides pyrogénés. L'expérience prouve

qu'on serait singulièrement trompé si l'on comptait sur des résultats aussi simples (1). »

La loi de M. Pelouze n'embrasse point le cas de la formation des carbures d'hydrogène qui prennent naissance pendant la distillation des acides organiques, quand on régularise l'action décomposante de la chaleur par le mélange ou la combinaison de l'acide avec une base alcaline ou terreuse. Une observation faite à ce sujet, par M Gehrardt, constitue un essai digne de remarque pour expliquer le phénomène dans ce cas particulier :

« Il existe, dit M. Gehrardt, une relation fort curieuse entre l'oxygène de ces acides et leurs produits de décomposition ; voici comment on peut la formuler :

» Un acide unibasique soumis à l'action simultanée de la chaleur et d'un oxyde puissant (chaux, baryte) perd un seul équivalent d'acide carbonique, et se transforme en un composé indifférent. Une distillation brusque produit souvent les mêmes effets Exemples :

L'acide acétique	$C^2H^4O^2$	devient	$CO^2 + CH^4$, formène (gaz des marais)
— benzoïque	$C^7H^6O^4$	—	$CO^2 + C^6H^6$, benzène.
— cinnamique	$C^9H^8O^2$	—	$CO^2 + C^8H^8$, cinnamène.
— cuminique	$C^{10}H^{12}O^2$	—	$CO^2 + C^9H^{12}$, cumène.
— salicylique	$C^7H^6O^3$	—	$CO^2 + C^6H^6O$, phénol.
— anisique	$C^8H^8O^3$	—	$CO^2 + C^7H^8O$, anisol.

» Les acides volatils donnent, dans ces circonstances, les réactions les plus nettes ; elles sont peut-être plus complexes pour ceux dont l'équivalent est fort élevé, comme celui des acides gras.

(1) *De l'action du calorique sur les corps organiques. Applications aux opérations pharmaceutiques* (Thèse de concours pour la chaire de chimie organique à la Faculté de médecine, 1838.)

» Un acide bibasique peut se dédoubler, par l'action de la chaleur ou sous d'autres influences, en un équivalent d'acide carbonique et en un autre acide monobasique, ou bien aussi en deux équivalents d'acide carbonique et en un corps indifférent, ou en ces mêmes produits. plus de l'eau.

L'acide oxalique	$C^2H^2O^4$	devient	$CO^2 + CH^2O^2$,	acide formique.
— coménique	$C^6H^4O^5$	—	$CO^2 + C^5H^4O^3$,	— pyroméconique.
— gallique	$C^7H^6O^5$	—	$CO^2 + C^6H^4O^2$,	— métagall. $+H^2O$.
— tartrique	$C^4H^6O^6$	—	$CO^2 + C^3H^4O^3$,	— pyrotart. $+H^2O$.
— mucique	$C^6H^{10}O^8$	—	$CO^2 + C^5H^4O^3$,	— pyromuc. $+3H^2O$
— pthalique	$C^8H^6O^4$	—	$2CO^2 + C^6H^6$,	benzène.

» Un acide tribasique peut se dédoubler, par l'action de la chaleur ou sous d'autres influences, en un équivalent d'acide carbonique et en un autre acide bibasique, ou bien en deux équivalents d'acide carbonique et en un acide monobasique, ou peut-être aussi en trois équivalents d'acide carbonique et en un corps indifférent, avec ou sans eau. Exemples :

Acide aconitique	$C^6H^6O^6$	devient	$CO^2 + C^5H^6O^4$,	acide itaconique.
— citrique	$C^6H^8O^7$	—	$CO^2 + C^5H^6O^4$,	— itaconiq. $+H^2O$.
— méconique	$C^7H^4O^7$	—	$CO^2 + C^6H^4O^5$,	— coménique.
— —	$C^7H^4O^7$	—	$2CO^2 + C^5H^4O^3$,	— pyroméconique.

» On voit, d'après cela, que la basicité des acides est en raison directe des équivalents d'acide carbonique qu'ils peuvent éliminer avec leur propre oxygène. En effet :

Un acide unibasique	peut éliminer	CO^2 ;
— bibasique	—	$2CO^2$;
— tribasique	—	$3CO^2$.

» Ce fait n'exclut pas les cas où les éléments de l'eau se séparent en même temps, ni ceux où l'oxygène des

acides s'unit à leur hydrogène pour ne former que de l'eau. Ajoutons d'ailleurs que la règle précédente n'a pas encore été vérifiée sur un assez grand nombre d'acides organiques pour qu'on puisse la considérer comme irrévocable (2). »

Avec les restrictions dont l'auteur l'accompagne, cette loi peut être acceptée sans difficulté.

On le voit cependant, les faits que les chimistes ont tenté d'expliquer touchant la décomposition, par la chaleur, des acides organiques, ne constituent en définitive qu'une minorité très faible parmi l'ensemble si varié de cette classe de phénomènes. Faut-il d'ailleurs se montrer beaucoup surpris de ce résultat, et ne pouvait-on prévoir à l'avance que les efforts tentés dans cette direction aboutiraient difficilement à la découverte d'une loi générale d'une certaine importance? Quand on réfléchit que l'agent calorifique nous est profondément inconnu dans sa nature intime, on est conduit à penser que l'étude de son action sur les corps est médiocrement propre à nous dévoiler le sens réel des phénomènes dont la chimie organique poursuit l'explication. Dans toutes les circonstances où nous voyons le calorique intervenir, il ne se révèle à nous que comme un agent de destruction, comme un moyen perturbateur de l'équilibre naturel des combinaisons. Doué, au point de vue chimique, de cet unique attribut, le calorique peut difficilement devenir, entre nos mains, un instrument efficace d'investigation scientifique. Au moins doit-il le céder de beaucoup, sous ce rapport, aux autres agents d'observation et de recherche que les chimistes ont depuis

(1) *Precis de chimie organique*, t. I, p. 80.

longtemps appris à mettre en œuvre. Du reste, cette pensée de l'inefficacité de la chaleur comme moyen de recherches dans les travaux de la chimie organique a été développée avec soin dans le remarquable travail de M. Dumas, que nous avons déjà eu l'occasion de citer. Comme nous ne pourrions que redire plus mal ce qui a été exposé par M. Dumas, avec cette force de raisonnement et cette lucidité de pensées qui lui sont habituelles, nous nous contenterons de mettre sous les yeux du lecteur ce passage de son travail.

« ....S'il en est ainsi de la chimie minérale, comment concevoir, dit M. Dumas (1), que la chimie organique puisse dès à présent remonter à des règles sûres en ce qui concerne l'action de la chaleur sur les substances dont elle s'occupe? Où trouver ce fil qui pourrait seul nous guider au travers des mille détails des phénomènes que nous observons?

» Si, par substances organiques, on entend celles qui proviennent des plantes ou des animaux, si ces substances tirent essentiellement leur désignation de leur gisement, il est clair que nous n'avons rien à espérer de l'étude de la chaleur appliquée à des êtres ainsi définis. De même qu'on ne serait parvenu à rien de scientifique en étudiant l'action de la chaleur sur les minéraux, de même qu'on n'aurait pu en tirer que des documents purement pratiques, de même aussi, en appliquant la chaleur à toutes les substances provenant des plantes ou des animaux, sans prendre en considération leur nature intime, sans les classer d'après leur constitution réelle, on ne peut tirer de cette étude rien de grand, rien de sérieux; elle ne doit fournir

(1) *Loc. cit.*, p. 6-11.

que des faits détachés, utiles dans la pratique, mais qui n'intéressent pas encore la philosophie naturelle.

» Quelle idée aurais-je de l'action de la chaleur sur les oxydes naturels, si j'excluais de mon étude les oxydes de mercure, d'argent, d'or ou de platine? Retranchez de la série ces oxydes artificiels, les seuls que la chaleur puisse réduire, et vous ignoreriez peut-être encore aujourd'hui que les oxydes sont formés d'oxygène et d'un métal; vous ignoreriez peut-être que les métaux, que l'oxygène, sont les vrais, sont du moins les principaux éléments de la chimie minérale.

» Tel est l'état de la question en ce qui concerne la chimie organique. Voulez-vous étudier avec fruit, avec succès, l'action de la chaleur sur les substances organiques? Eh bien, commencez par établir de quels éléments les substances organiques se composent.

. . . .

» En chimie minérale, les radicaux paraissent simples; en chimie organique, tous les radicaux isolés jusqu'ici, ou admis par hypothèse, sont des radicaux composés.

» Or, il faudrait connaître ces radicaux; il faudrait savoir quelles lois ils suivent dans leurs combinaisons avec les éléments; il faudrait posséder des formules rationnelles de toutes les substances organiques, pour songer à discuter sérieusement l'action de la chaleur sur cette classe de corps.

» Combien nous sommes loin d'en être parvenus à ce point de perfection dans l'étude de la chimie organique! Assez avancés pour être convaincus qu'il ne suffit plus de voir dans les substances organiques un groupe de corps liés par une origine commune, nous le sommes trop peu pour savoir quelles sont les liai-

sous plus réelles que leur nature intime établit entre eux.

» Et c'est bien là que se manifeste tout le parti qu'on peut tirer des nouvelles vues sur lesquelles repose la chimie organique. Admettez, en effet, que tous les corps organiques aient été analysés, que leur formule rationnelle ait été fixée par des expériences convenables, et dès lors, j'en suis convaincu, l'action de la chaleur se déduira si clairement de ces formules et des propriétés les plus générales des corps dont il s'agit, qu'on pourra la découvrir par le raisonnement seul dans une multitude d'occasions.

» Tandis que dans l'état actuel des choses, bien que l'on se soit aidé d'expériences infinies, l'action de la chaleur sur les corps organiques peut se raconter sans doute; mais, dans le plus grand nombre des cas, elle ne saurait se déduire logiquement de quelques uns de ces principes scientifiques, simples et féconds qui, une fois posés, nous offrent ailleurs des guides fidèles, des guides infaillibles.

» C'est qu'en étudiant l'action de la chaleur sur les corps organiques, on a non seulement à s'occuper de corps dont la nature est encore presque toujours obscure; mais, bien plus, on est forcé de démêler la manière d'agir d'une force dont les effets sont peu propres à dévoiler la nature du corps.

» En veut-on la preuve; il suffit de remonter à l'exemple de l'alun que l'on vient de citer tout à l'heure. Excepté l'eau qui se dégage, tous les autres produits, l'acide sulfureux, l'oxygène et l'aluminate de potasse, n'existaient pas. Ils ont pris naissance sous l'influence de la chaleur, et, si l'on ne savait par d'autres épreuves que l'acide sulfureux et l'oxygène pro-

viennent de l'acide sulfurique existant dans le sel, on pourrait se livrer à bien des suppositions inexactes avant de rencontrer la vérité sur leur origine.

» La chaleur, quand il s'agit de chimie minérale, est donc une force qui donne naissance à des produits dont la formation est déterminée par leur stabilité, et non à des composés qui aient quelque liaison nécessaire avec ceux que le corps renferme réellement.

» Il en est de même de la chaleur appliquée aux substances organiques. Qui serait assez insensé pour prétendre que le bois est formé de charbon, de goudron, de vinaigre, d'eau et des gaz carbonés que donne la distillation du bois? Comment admettre, dans une circonstance plus simple, que le sucre soit formé d'eau et de caramel?

» Les produits obtenus par l'application de la chaleur sur les substanees organiques renferment, dans un autre ordre, les éléments qui existaient dans la matière employée; voilà tout ce qu'on peut dire à ce sujet.

» La chaleur agit sur les substances organiques comme les ferments. Depuis que l'on sait, par exemple, que, sous l'influence de l'émulsion d'amidon, l'amygdaline se transforme en huile d'amandes, en acide cyanhydrique, en sucre, en acide formique et en eau, qui serait tenté de considérer l'action des ferments comme susceptible de nous éclairer sur l'arrangement moléculaire des corps?

» Ainsi, quand la levûre de bière convertit le sucre en alcool et acide carbonique, elle ne prouve probablement en rien la préexistence de l'acide carbonique dans le sucre.

» Et de même, quand la diastase convertit l'amidon

en sucre de fruits, on peut penser maintenant qu'elle ne donne aucune garantie de la préexistence du radical quelconque du sucre de fruits dans l'amidon.

» C'est que la chaleur, l'électricité, les ferments, sont des forces qui, sans s'arrêter à l'arrangement des particules des corps, portent leur action sur les éléments de ces particules elles-mêmes, et les isolent ou les associent d'après de nouvelles lois.

» C'est que pour découvrir la formule rationnelle d'un corps, il faut l'attaquer par des agents tout autres et dont la nature est déterminée par des règles qui semblent à peu près certaines.

» Ainsi, que l'on ait à faire l'analyse du sel minéral, on cherchera sans hésiter à déplacer sa base par une base, son acide par un acide. Qu'il s'agisse d'un composé binaire, et l'on aura recours à des éléments pour déplacer ceux que le corps renferme, à un métal pour déplacer son métal, à un corps non métallique pour mettre en liberté celui qu'il contient.

» Si l'on veut analyser le nitrate de cuivre, on précipite l'oxyde de cuivre par la potasse, et l'on déplace l'acide nitrique par l'acide sulfurique. S'agit-il d'analyser la magnésie, on en chasse l'oxygène au moyen du chlore, et l'on décompose le chlorure de magnésium par le potassium.

» Au lieu d'attaquer les sels par des bases ou des acides, au lieu d'attaquer les composés binaires par des éléments, renversez cet ordre, et vous n'obtiendrez plus que des résultats tout à fait impropres à vous éclairer sur la constitution intime du corps.

» Tel est aussi l'état de la question en chimie organique.

» Ce qui a jeté quelque lumière sur la nature des

éthers composés qu'on assimile aux sels, c'est l'action que les bases exercent sur eux.

» Ce qui a conduit à découvrir la théorie des combinaisons du benzoïle, qu'on assimile aux composés binaires de la chimie minérale, c'est l'action que les corps simples exercent sur elles.

» On peut donc poser comme règle, que pour découvrir la formule rationnelle d'un composé organique, il faut étudier l'action qu'exercent sur lui des corps du même ordre que ceux dont il est formé. Ainsi, du moins c'est là mon opinion, nous ne trouverons pas dans l'étude de l'action de la chaleur sur les substances organiques, comme on l'entend communément, un moyen de découvrir leur véritable nature en dissociant les combinaisons dont elles sont formées, mais bien un moyen de faire naître le plus souvent des combinaisons nouvelles. »

Il n'y a rien à ajouter à ces pages éloquentes. Elles résument l'opinion qu'il convient de se former relativement à la question générale qui nous a été soumise ; elles renferment toutes les conclusions que nous prétendons tirer des faits contenus dans cette courte dissertation.



FIN